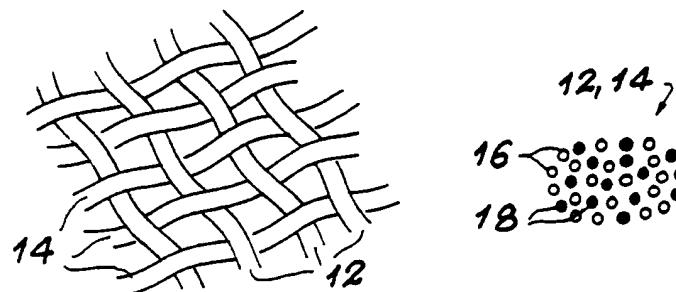




DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 : C08J 5/04, B29B 15/10		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/11311 (43) Date de publication internationale: 9 juillet 1992 (09.07.92)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01031</p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 décembre 1991 (18.12.91)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 90/15930 19 décembre 1990 (19.12.90) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): AEROSPA- TIALE [FR/FR]; 37, boulevard de Montmorency, F- 75781 Paris Cedex 16 (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): COFFY, René, Louis [FR/FR]; 13, rue des Lauriers, F-13960 Sausset-les-Pins (FR).</p> <p>(74) Mandataire: SOCIETE DE PROTECTION DES INVEN- TIONS; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet euro- péen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), SU⁺, US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: THERMAL PLASTIC COMPOSITE SEMI-PRODUCT AND MATERIAL BASED ON LIQUID CRYSTAL PO- LYMERS AND METHOD FOR FABRICATING SUCH MATERIAL</p> <p>(54) Titre: DEMI-PRODUIT ET MATERIAU COMPOSITES THERMOPLASTIQUES A POLYMERES A CRISTAUX LI- QUIDES ET PROCEDE DE FABRICATION DU MATERIAU</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The semi-product according to the invention is comprised exclusively of liquid crystal thermo-plastic polymers (LCP) of which at least one first liquid crystal thermo-plastic polymer (LCP) consists of fibers (18) and has a predetermined melting temperature and of which at least one second liquid crystal thermo-plastic polymer (LCP) (16) has a melting temperature lower than that of the first polymer LCP. This semi-product is, particularly, fabric. By simple heating, under pressure, at a temperature equal to the melting temperature of the second polymer LCP and by cooling, a composite material having improved mechanical and physico-chemical performances is obtained.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Le demi-produit selon l'invention consiste exclusivement en des polymères thermoplastiques à cristaux liquides (PCL) dont au moins un premier polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL) est sous forme de fibres (18) et présente une température de fusion déterminée et dont au moins un second polymère thermoplastique (16) à cristaux liquides (PCL), présente une température de fusion inférieure à celle du premier polymère PCL. Ce demi-produit est en particulier un tissu. Par simple chauffage, sous pression, à une température égale à la température de fusion du second polymère PCL puis refroidissement, on obtient un matériau composite à performances mécaniques et physico-chimiques améliorées.</p>			



+ DESIGNATIONS DE "SU"

Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	CN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU+	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE*	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

DEMI-PRODUIT ET MATERIAU COMPOSITES THERMOPLASTIQUES
A POLYMERES A CRISTAUX LIQUIDES ET PROCEDE DE
FABRICATION DU MATERIAU

5

DESCRIPTION

La présente invention se rapporte à un demi-produit composite thermoplastique armé, destiné à la fabrication de matériaux composites armés entièrement thermoplastiques, à hautes performances mécaniques et physico-chimiques.

Les matériaux composites auxquels s'applique l'invention sont les matériaux à renfort fibreux.

Les matériaux composites connus sont constitués de fibres de renfort minérales ou organiques assurant la résistance et la rigidité des pièces et d'une matrice organique ou inorganique assurant la liaison entre les fibres de renfort ainsi que le transfert des efforts entre lesdites fibres. Les fibres sont en général en verre, silice, carbone, carbure de silicium, alumine, aramide. La matrice est généralement en métal, en verre, en céramique ou en résine thermodurcissable.

Ces matériaux composites peuvent être utilisés dans de nombreux secteurs industriels et notamment dans le domaine spatial, aéronautique, avionique, automobile, nautique, dans le domaine des sports de compétition et de façon générale pour la réalisation de pièces mécaniques légères de haute tenue mécanique.

L'association de fibres et de matrices de natures physico-chimiques différentes conduit à des problèmes d'interface entre les fibres et la matrice tels que la mouillabilité, l'adhérence, l'oxydation, la 35 création d'un autre corps (par exemple d'un oxyde dans

Le cas de fibres en céramique non oxyde), etc. Ces phénomènes sont en général résolus par addition d'au moins un troisième produit organique ou inorganique déposé sur les fibres et/ou dans la matrice. Lorsque ce 5 troisième produit est déposé sur les fibres, il est connu sous le nom de produit d'ensimage.

L'utilisation de ce troisième matériau complique quelque peu la fabrication des matériaux composites augmentant ainsi leur durée de fabrication 10 ainsi que leur coût.

Pour réduire le coût de production, améliorer les performances mécaniques et physico-chimiques ainsi que la tenue à l'endommagement des matériaux composites à renfort fibreux, il est connu d'utiliser une matrice 15 thermoplastique au lieu d'une matrice thermodurcissable ou d'une matrice inorganique. Cependant, les thermoplastiques actuellement utilisés pour la matrice présentent des températures de mise en œuvre élevée (supérieures à 400°C) entraînant, outre une 20 consommation énergétique élevée, un outillage délicat pour piloter la pression dans le moule pénalisant encore le coût de production et le rendement de fabrication de ces composites.

Comme document relatif à des produits 25 entièrement thermoplastiques utilisant des matrices à température de mise en œuvre élevée, on peut citer le document EP-A-340 655.

Dans le document EP-A-0 303 173, il est décrit des articles moulés sous forme de feuilles 30 constituées de fibres d'aramide et de fibres ou films de polyester aromatique ; ce dernier présente, à l'inverse de l'aramide, une anisotropie à l'état fondu. De plus, l'aramide n'est pas un polymère thermoplastique (voir à ce sujet le document EP-A-0 329 939). Ces 35 polymères de nature différente présentent donc les

problèmes d'interface décrits précédemment.

La présente invention a pour objet un demi-produit composite thermoplastique solide, destiné à la fabrication de matériaux composites à fibres de renfort permettant de remédier aux inconvénients ci-dessus. En particulier, elle permet d'éviter l'emploi d'un matériau additionnel d'interphase entre les fibres et la matrice d'un matériau composite tout en supprimant les problèmes d'interface entre ces dernières.

10 Pour ce faire, l'invention propose la réalisation d'un nouveau matériau composite entièrement thermoplastique dont les fibres de renfort et la matrice sont de même nature chimique ou de natures très proches l'une de l'autre.

15 Par ailleurs, l'invention permet la réduction des coûts de production et une simplification de mise en œuvre des matériaux composites, par l'utilisation de polymères thermoplastiques particuliers pour la constitution de la matrice des matériaux composites.

20 Ces polymères sont des polymères à cristaux liquides, connus sous l'abréviation PCL.

Les polymères à cristaux liquides (PCL) thermotropes sont des polymères cristallins présentant quatre états stables et trois températures de 25 changement de phase : solide-cristal liquide, cristal liquide-liquide isotrope et liquide isotrope-gaz.

30 L'état cristal liquide consiste en un arrangement des molécules et en une structure cristalline unidirectionnelle orientée alors que l'état liquide isotrope correspond à une structure amorphe et à une désorientation des molécules.

35 A l'état solide et à l'état fondu, les molécules des PCL sont organisées en longues chaînes parallèles (rigides à l'état solide) et constituent ainsi des fibres continues de polymère, qui

interagissent entre elles selon la théorie des cristaux liquides. Les polymères PCL sont auto-renforçant avec une forte anisotropie cristalline.

5 Pour de plus amples détails sur les PCL, on peut se reporter aux documents EP-A-0 217 563 et "Specialty reinforcing fibers", Advanced Composite, mai/juin 1988 de Allen J. Klein, pp. 32-44.

10 De façon plus précise, l'invention a pour objet un demi-produit composite thermoplastique consistant exclusivement en des polymères thermoplastiques à cristaux liquides (PCL) dont au moins un premier polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL) est sous forme de fibres et présente une température de fusion déterminée et dont au moins un 15 second polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL) présente une température de fusion inférieure à celle du premier polymère à cristaux liquides.

Par fibres, il faut comprendre tout filament ou fil long ou court.

20 Le demi-produit composite thermoplastique de l'invention est solide et s'utilise de la même façon qu'un pré-imprégné de résine thermodurcissable à l'état humide ; il peut se présenter sous forme de mèches ou fils continus pour la réalisation d'une pièce en 25 matériau composite par bobinage filamentaire ou bien sous la forme d'un tissu ou encore de nappes de fibres empilées, orientées selon une ou plusieurs directions pour la réalisation de matériaux composites par drapage.

30 Ce demi-produit composite thermoplastique est donc destiné à la réalisation de matériaux composites thermoplastiques à fibres de renfort noyées dans une matrice.

35 Aussi, l'invention a encore pour objet un matériau composite thermoplastique réalisé

exclusivement en des polymères à cristaux liquides (PCL), dans lequel les fibres de renfort sont constituées d'au moins un premier polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL), présentant une température de fusion déterminée, et dans lequel la matrice est constituée d'au moins un second polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL), présentant une température de fusion inférieure à celle du premier polymère à cristaux liquides (PCL).

10 Ce matériau composite est obtenu, selon l'invention, en utilisant le demi-produit décrit précédemment, en le soumettant, sous pression, à une température au moins égale à la température de fusion du second polymère à cristaux liquides mais inférieure
15 à la température de fusion du premier polymère à cristaux liquides et en laissant refroidir le matériau obtenu.

20 Dans le cadre de l'invention, la phase solide cristalline à chaînes orientées des polymères doit être observable dans la gamme de températures d'utilisation des matériaux composites et en particulier dans une gamme de températures s'étendant de 0°C à 250°C.

25 En effet, la mise en oeuvre de polymères à cristaux liquides (PCL) conformément à l'invention n'a de sens que si la structure unidirectionnelle est conservée dans le produit fini solide de façon à conserver la tenue mécanique élevée qui lui a été conférée par cette dernière.

30 Les polymères à cristaux liquides (PCL) présentent un grand nombre d'avantages ; ils possèdent en particulier une grande résistance au feu et à la température du fait de leur état rigide limitant ainsi les mouvements des molécules dans toutes les directions. Ainsi, les molécules n'absorbent pas
35 l'énergie thermique.

Par ailleurs, les polymères à cristaux liquides peuvent être exposés à un grand nombre de solvants organiques ou aqueux et à un grand nombre de matériaux corrosifs sans se décomposer. Ceci est dû à 5 la présence d'un grand nombre de configurations d'atomes parfaitement stables chimiquement.

De plus, les polymères à cristaux liquides peuvent être exposés à des rayonnements (UV, visibles, micro-ondes) sans se décomposer et présentent une 10 résistance diélectrique plus élevée que celles des polymères à chaînes flexibles.

Ils présentent en outre une faible masse volumique ($1,4\text{g/cm}^3$ environ) et une résistance à la 15 rupture élevée du fait de leur structure à fibres de renfort et sont deux à cinq fois plus rigides que l'acier, l'aluminium ou le verre. Les polymères à cristaux liquides ont approximativement la même rigidité que les fibres de carbone.

Les polymères à cristaux liquides (PCL) 20 présentent encore l'avantage d'une température de fusion relativement basse, inférieure à 400°C , et généralement comprise dans la gamme de 280 à 400°C .

Les polymères à cristaux liquides (PCL) utilisables dans l'invention sont en particulier des 25 polyesters obtenus par polycondensation d'acides bicarboxyliques aromatiques et/ou cycloaliphatiques avec des diols aromatiques et/ou cycloaliphatiques, optionnellement mélangés avec des hydroxyacides aromatiques, ayant des groupes fonctionnels 30 polymérisables.

Des exemples de polymères utilisables dans l'invention sont ceux cités dans le document EP-340 655.

De façon avantageuse, on soumet le demi- 35 produit composite à une température égale à la

température de fusion du second polymère PCL pour former le matériau composite.

En effet, la phase de fusion sous pression du second polymère PCL, constituant la matrice, est quasi-instantané à partir du moment où cette température de fusion est atteinte et que la montée en température est aussi rapide qu'on le désire. Le temps nécessaire à cette montée en température est très inférieur par exemple à celui nécessaire à la polymérisation à chaud des résines synthétiques du genre résines époxy thermodurcissables. Ce gain de temps est très intéressant pour réduire les coûts de fabrication puisque dans un même outillage, les pièces à fabriquer peuvent se succéder à une cadence plus rapide. En particulier, ce gain de temps est de 50 à 600%.

Pour une facilité de mise en oeuvre, la différence de température entre les températures de fusion du premier et second polymères PCL est au moins égale à 10°C et de préférence supérieure à 20°C.

La structure cristalline unidirectionnelle orientée des polymères thermoplastiques à cristaux liquides leur confère des caractéristiques mécaniques supérieures aux autres thermoplastiques ainsi que des propriétés physico-chimiques améliorées.

En outre, les polymères thermoplastiques à cristaux liquides peuvent être moulés facilement.

En particulier, les matériaux composites de l'invention peuvent être formés par moulage sous presse dans un moule avec action de la chaleur et de la pression, par moulage en autoclave ou par estampage, après ramollissement de la matrice à la manière des métaux en feuilles.

De façon avantageuse, les fibres de premier polymère PCL et le second polymère PCL sont agencés de façon à former un tissu. Ce tissu entièrement

thermoplastique présente une grande souplesse de déformabilité, permettant de draper des formes relativement complexes contrairement à un grand nombre de tissus thermoplastiques à matrices non cristal liquide de l'art antérieur.

5 Ce tissu peut être réalisé de façon traditionnelle et utiliser les procédés classiques de production de tissus de l'industrie textile.

Le second polymère PCL peut avantageusement 10 se présenter sous forme de fibres. Cette technologie intéresse plus spécialement les tisseurs car elle permet de réaliser en une seule étape de tissage un demi-produit à partir de fibres de renfort thermoplastiques et de fibres de matrice 15 thermoplastiques.

Les tissus obtenus sont très souples et déformables. En particulier, il est possible de réaliser un tricot qui est un tissu particulièrement déformable bien adapté à la réalisation de pièces par 20 estampage.

Il est aussi possible d'utiliser le second polymère PCL sous forme d'une poudre régulièrement 25 répartie autour d'une ou plusieurs fibres de premier polymère PCL et de gainer l'ensemble par une gaine en un troisième polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL) assurant la cohésion des fibres de premier polymère PCL et de la poudre de second polymère PCL.

La poudre de faible granulométrie (inférieure à 30 micromètres) est introduite entre les fibres de 30 premier polymère PCL par électrostatique, en dispersion aqueuse ou dans un bain fluidisé, puis on gaine l'ensemble par le troisième polymère PCL qui peut être de même nature que celui constituant la poudre ou bien d'une nature différente à condition que celle-ci soit 35 compatible avec la poudre. De plus, ce troisième

polymère PCL doit avoir une température de fusion inférieure à celle du premier polymère PCL et avantageusement très voisine ou égale à celle du second polymère PCL.

5 Pour des raisons pratiques, on peut utiliser le même polymère PCL pour constituer la poudre et la gaine.

10 En vue de faciliter le tissage, lorsque l'on utilise des fibres de premier et second polymères PCL, celles-ci sont regroupées sous forme de mèches et ce sont ces mèches que l'on tisse. Les mèches peuvent être constituée d'un seul polymère à cristaux liquides PCL (premier ou second polymère) ou bien être constitué d'un mélange de premier et second polymères PCL.

15 Bien que l'invention s'applique particulièrement bien à la réalisation de tissus, un stratifié étant un tissu particulier, elle peut s'appliquer à un fil bobiné. Dans ce cas, le second polymère PCL peut se présenter sous la forme d'une 20 gaine entourant une ou plusieurs fibres de premier polymère PCL ou bien se présenter, comme décrit précédemment, sous forme d'une poudre entourant une ou plusieurs fibres, gainées.

25 La quantité relative de premier polymère PCL et de second (voire troisième) polymère PCL du demi-produit composite ou du matériau composite obtenu, dépend en particulier de l'application du matériau envisagée. La proportion de premier et second (voire troisième) polymères PCL peut être adaptée de manière 30 précise et la quantité de second (voire troisième) polymère PCL par unité de surface est sans limite. En effet, il est possible d'utiliser un demi-produit dont le premier polymère PCL représente de 1 à 99% en volume et le second polymère PCL additionné de l'éventuel 35 troisième polymère PCL représente de 1 à 99% en volume.

Toutefois, pour des raisons de bonne tenue mécanique notamment en traction, on utilise de préférence un premier polymère PCL représentant de 30 à 80% en volume et un second polymère PCL (+ troisième polymère PCL) représentant de 20 à 70% en volume du demi-produit ou du matériau composite.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, en 10 référence aux dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1 à 3 représentent schématiquement trois demi-produits thermoplastiques conformes à l'invention, et
- la figure 4 représente schématiquement la 15 fabrication d'un matériau composite conforme à l'invention.

La description ci-après se réfère à la réalisation de tissus du fait de l'intérêt particulier de ce type de demi-produit, mais bien entendu, comme on 20 l'a vu précédemment, l'invention est d'application beaucoup plus générale.

Selon un premier mode de réalisation, représenté sur la figure 1, le demi-produit thermoplastique de l'invention comporte (partie a) des 25 mèches 2 et 4 de fibres, tissées de façon connue, les mèches 2 constituant par exemple la trame du tissu et les mèches 4 constituant la chaîne.

Ces mèches 2 et 4 sont formées, comme représenté sur la partie b, d'une gaine 6 d'un polymère 30 à cristaux liquides (PCL) thermotropes et bas point de fusion, destiné à former la matrice du matériau composite entourant des fibres 8 d'un polymère à cristaux liquides (PCL) thermotropes à plus haut point de fusion, destiné à constituer la structure de renfort 35 du matériau composite ; une poudre 10 est répartie de

façon régulière autour des fibres 8. Cette poudre 10 est constituée aussi d'un polymère à cristaux liquides PCL thermotropes et bas point de fusion, destiné à former la matrice du matériau composite thermoplastique et présente une granulométrie inférieure à 30 micromètres.

Selon l'invention, le polymère à cristaux liquides PCL de la gaine 6 et celui de la poudre 10 présentent une température de fusion inférieure d'au moins 10°C à celle du polymère à cristaux liquides PCL constituant les fibres 8.

Pour des facilités de mise en oeuvre, on utilise le même polymère PCL pour constituer la gaine 6 et la poudre 10.

Les mèches 2 et 4 constituent en fait des fibres imprégnées par du thermoplastique.

La quantité de fibres de renfort 8 représente de 30 à 80% en volume du demi-produit, et la quantité de poudre et de gaine représente le complément.

Le nombre de fibres 8 par mèche est compris entre 50 et 40 000 et leur diamètre est compris entre 5 et 20 micromètres environ. Suivant le nombre de fibres 8, les mèches 2 et 4 peuvent présenter un diamètre de 0,15 à 2,8 mm et la gaine 6 peut présenter une épaisseur de 5 à 350 micromètres.

Le tissu composite thermoplastique représenté sur la figure 2 comporte des mèches ou tresses 12 de fibres thermoplastiques et des mèches ou tresses 14 de fibres thermoplastiques, tissées de façon connue (partie a) ; les mèches 12 constituent les fils de trame et les mèches 14 les fils de chaîne.

Ces mèches 12 et 14 sont constituées chacune (partie b) de fibres 16 d'un polymère à cristaux liquides (PCL) thermotropes et bas point de fusion, destiné à former la matrice du matériau composite, et

de fibres 18 d'un polymère à cristaux liquides (PCL) thermotropes et à plus haut point de fusion, destiné à constituer les renforts du matériau.

Selon l'invention, la température de fusion des fibres 16 est inférieure d'au moins 10°C à celle des fibres 18. La quantité relative de fibres 16 et 18 par mèche peut être adaptée de façon précise et dépend de l'application envisagée pour le tissu obtenu.

Il est aussi possible, comme représenté sur la figure 3, d'utiliser des mèches 22 et 24, tissées (partie a), de constitution différente contrairement aux modes de réalisation représentés sur les figures 1 et 2 dans lesquels les mèches étaient toutes identiques.

En particulier, les mèches 22 (partie b) peuvent être constituées uniquement de fibres 16 de polymère à cristaux liquides (PCL) thermotropes destiné à constituer la matrice du matériau composite et les mèches 24 être constituées uniquement de fibres 18 de polymère à cristaux liquides (PCL) thermotropes destiné à constituer le renfort du matériau composite ; les fibres 16, respectivement 18 peuvent être disposées parallèlement ou bien tressées.

Sur la partie a de figure 3, les mèches 22 sont tissées pour former des fils de trame et des fils de chaîne en alternance avec les mèches 24 utilisées aussi pour former des fils de chaîne et des fils de trame.

Il est toutefois possible d'utiliser des mèches 22 pour constituer uniquement la chaîne et des mèches 24 pour constituer uniquement la trame du tissu (figure 4).

Dans les modes de réalisation représentés sur les figures 2 et 3, le nombre de fibres par mèches, varie de 50 à 40 000 et les fibres unitaires ont un

diamètre de 5 à 40 micromètres, selon les quantités relatives souhaitées de polymère de renfort et de polymère PCL de matrice.

5 A partir des demi-produits représentés sur les figures 1 à 3, il est possible de former un matériau composite thermoplastique à renfort fibreux, par simple chauffage sous presse du demi-produit à une température égale à la température de fusion du polymère PCL destiné à constituer la matrice.

10 Sur la figure 4, est illustrée la transformation d'un tissu constitué (partie a) de mèches de fibres 16 destinées à constituer la matrice du matériau composite et de mèches de fibres 18 destinées à constituer le renfort du matériau 15 composite. Les mèches de fibres 18 et les mèches de fibres 16 sont tissées, les fibres 18 constituant les fils de trame par exemple et les fibres 16 les fils de chaîne du tissu.

20 En portant sous pression le tissu représenté sur la partie a de la figure 4 à une température égale à la température de fusion des fibres 16 puis en laissant refroidir l'ensemble jusqu'à la température ambiante, on obtient le matériau composite 28 constitué des fibres de renfort 18 thermoplastiques à cristaux 25 liquides (PCL) noyées dans une matrice 30 thermoplastique à cristaux liquides PCL de même composition que celle des fibres 16.

30 Comme polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL) utilisable dans l'invention, on peut citer ceux fabriqués par la firme CELANESE, commercialisé sous l'appellation VECTRAN^(R), ceux fabriqués par la société ICI sous l'appellation SRP VICTREX^(R) (Self Reinforcing Polymers), ceux commercialisés par la société MONTEDISON sous le nom de 35 GRANLAR^(R) ou encore ceux commercialisés par DUPONT DE

NEMOURS sous l'appellation HX 3100^(R).

On donne ci-après, des exemples de mise en œuvre de l'invention.

EXEMPLE_1

5 Dans cet exemple, on utilise des fibres de VECTRAN "A" de type A 950 dont le point de fusion est de 280°C pour constituer le polymère de la matrice et des fibres de VECTRAN "C" de type C 130 dont le point de fusion est de 327°C pour constituer le renfort du 10 matériau composite.

Un tissu tel que représenté sur la figure 2 a été confectionné en associant 30% en volume de fibres de VECTRAN "A" et 70% en volume de fibres de VECTRAN "C".

15 Un certain nombre de couches de ce tissu a été empilé dans un moule, placé ensuite dans une presse chauffante, dont les parois ont été portées à une température régulée de 280°C (qui est la température de fusion du VECTRAN "A" destiné à constituer la matrice).

20 Pendant la montée en température d'environ 10 min et pendant le maintien de la température à un palier de 280°C pendant 5 min, on a appliqué sur le moule une pression modérée de l'ordre de 5 bars (5x10⁵ Pa).

25 Après refroidissement, à partir de la température de 100°C, on a obtenu une plaque plane dans laquelle des fibres tissées en VECTRAN "C" sont noyées dans une matrice transparente et rigide, constituée par le VECTRAN "A" fondu.

30 Le matériau composite obtenu présente une remarquable transparence aux ondes électromagnétiques ainsi qu'une excellente tenue au feu et à l'isolation thermique.

EXEMPLES_2_et_3

35 Ces exemples se distinguent de l'exemple 1

par la quantité relative de VECTRAN "A" et de VECTRAN "C".

On réalise (exemple 2) une première plaque plane de fibres unidirectionnelles (VECTRAN "C") représentant 60% en volume de la plaque.

Parallèlement, on réalise (exemple 3) une seconde plaque plane sous forme de tissu renfermant 50% en volume de fibres (VECTRAN "C") bidirectionnelles.

De ces plaques planes, des éprouvettes d'essai mécanique ont été tirées et les résultats obtenus sont portés dans le tableau ci-après.

Dans ce tableau, R_t représente la résistance à la traction, E_r représente le module d'Young.

Sur ce tableau, on a fait apparaître en outre les résultats de tests mécaniques effectués sur un stratifié verre/époxy renfermant 50% de fibres de verre en volume, bidirectionnelles.

De ce tableau, il ressort clairement que la résistance à la traction et le module d'Young des matériaux de l'invention sont comparables à ceux d'un composite verre/époxy.

De plus, la masse volumique des composites à cristaux liquides de l'invention, de l'ordre de 1,4 g/cm³, est sensiblement réduite par rapport à celle des composites à renfort de verre, allant de 1,8 à 2,1 g/cm³ et est comparable à celle des matériaux composites à base de fibres d'aramide.

Ce gain de poids par rapport aux stratifiés verre/époxy est tout à fait intéressant pour l'application des matériaux composites de l'invention dans le domaine aéronautique, spatial et/ou avionique.

De plus, les matériaux composites obtenus selon l'invention présentent une excellente résistance aux chocs et aux impacts, une ininflammabilité exceptionnelle, un faible pouvoir de dégagement de

fumée, une bonne tenue en température, une excellente tenue au vieillissement humide, une résistance aux bases, solvants et acides, une excellente résistance aux radiations ainsi qu'une résistance diélectrique plus élevée que celle de tous les matériaux composites thermoplastiques et thermodurcissables connus.

EXEMPLE 4

Un tissu associant des fibres SRP VICTREX (R) type 2300 et des fibres SRP VICTREX (R) type 320 a aussi été réalisé selon le même processus que décrit dans l'exemple 1. Le SRP type 2300 a une température de fusion de 290°C et est utilisé pour la réalisation de la matrice et le SRP type 320 ayant une température de fusion de 340°C est utilisé pour constituer les renforts du matériau composite.

Le tissu renferme 30% en volume de SRP type 320 et 70% en volume de SRP type 2300.

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de ce tissu sont comparables à celles obtenues pour les matériaux des exemples 2 et 3.

Les matériaux composites de l'invention constitués exclusivement de polymères à cristaux liquides présentent des propriétés mécaniques et physico-chimiques très largement supérieures à celles des composites formés de polymères à l'état amorphe du fait de la structure cristalline unidirectionnelle de ces polymères. Ceci est dû à l'organisation des molécules en chaîne parallèlement pour constituer des fibres continues de polymères alors que dans les polymères conventionnels à chaînes flexibles, l'organisation des molécules est aléatoire et n'est pas ordonnée selon une même direction.

TABLEAU
=====

VALEURS	60% F UNIDIRECTIONNEL	50% F BIDIRECTIONNEL	VERRE/EPOXY BIDIRECTIONNEL
Rt (MPa)	1190 à 1510	490 à 630	550
Et (GPa)	45 à 57	17 à 27	20

REVENDICATIONS

1. Demi-produit composite thermoplastique consistant exclusivement en des polymères thermoplastiques à cristaux liquides (PCL) dont au moins un premier polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL) est sous forme de fibres (8, 18) et présente une température de fusion déterminée et dont au moins un second polymère thermoplastique (6, 10, 16) à cristaux liquides (PCL), présente une température de fusion inférieure à celle du premier polymère à cristaux liquides.
2. Demi-produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres (8, 18) de premier polymère à cristaux liquides (PCL) et le second polymère à cristaux liquides (PCL) sont agencés de façon à former un tissu (figures 1 à 3).
3. Demi-produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le second polymère à cristaux liquides (PCL) se présente sous forme de fibres (18).
4. Demi-produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le second polymère à cristaux liquides (PCL) se présente sous forme d'un gainage (6) de fibres (8) de premier polymère à cristaux liquides (PCL).
5. Demi-produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le second polymère à cristaux liquides (PCL) se présente sous forme d'une poudre (10) répartie autour de fibres (8) de premier polymère à cristaux liquides (PCL), une gaine (6) en un troisième polymère à cristaux liquides (PCL) assurant la cohésion des fibres de premier polymère à cristaux liquides (PCL) et de la poudre, ce troisième polymère à cristaux liquides (PCL) ayant une température de fusion inférieure à celle du premier polymère à cristaux

liquides (PCL).

6. Demi-produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que les fibres (18) de premier polymère à cristaux liquides (PCL) et les fibres (16) de second polymère à cristaux liquides (PCL) sont regroupées sous forme de mèches (12, 14, 22, 24) et que ces mèches sont tissées.

7. Demi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier polymère à cristaux liquides (PCL) représente de 30 à 80% en volume du demi-produit et le second polymère à cristaux liquides (PCL) représente de 20 à 70% en volume du demi-produit.

8. Matériau composite thermoplastique à fibres de renfort (18) noyées dans une matrice (30), réalisé exclusivement en des polymères à cristaux liquides (PCL) et dans lequel les fibres de renfort (18) sont constituées d'au moins un premier polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL), présentant une température de fusion déterminée et dans lequel la matrice (30) est constituée d'au moins un second polymère thermoplastique à cristaux liquides (PCL), présentant une température de fusion inférieure à celle du premier polymère à cristaux liquides (PCL).

9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que les fibres de renfort sont tissées.

10. Matériau selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le premier polymère à cristaux liquides (PCL) représente de 30 à 80% en volume du matériau et le second polymère à cristaux liquides (PCL) représente de 20 à 70% en volume du matériau.

11. Procédé de fabrication d'un matériau composite thermoplastique à fibres de renfort (18) noyées dans une matrice (30), consistant à utiliser le

demi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, à le soumettre, sous pression, à une température au moins égale à la température de fusion du second polymère à cristaux liquides (PCL) mais inférieure à la 5 température de fusion du premier polymère à cristaux liquides PCL, et à laisser refroidir le matériau obtenu.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on soumet le demi-produit à une 10 température égale à la température de fusion du second polymère à cristaux liquides (PCL).

15

20

25

30

35

1,2

FIG. 1

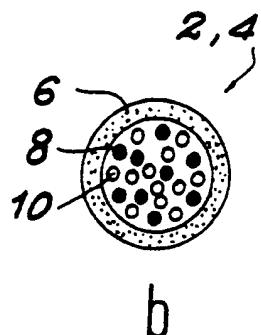
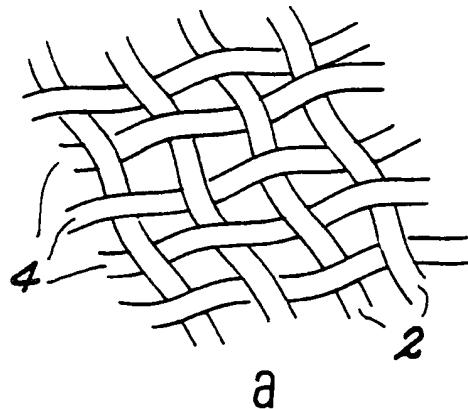


FIG. 2

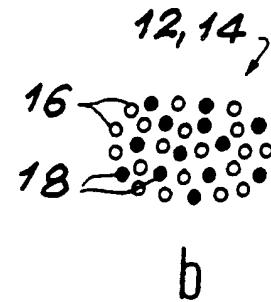
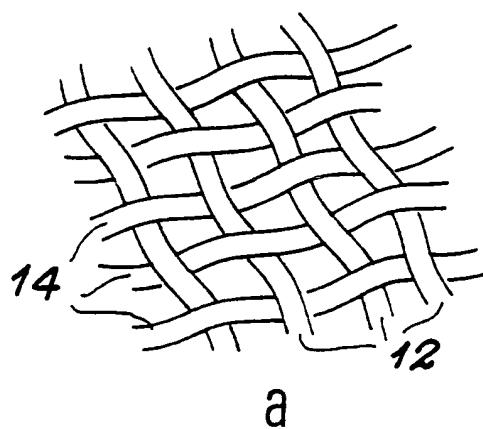
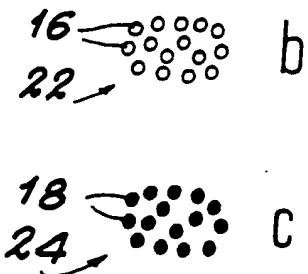
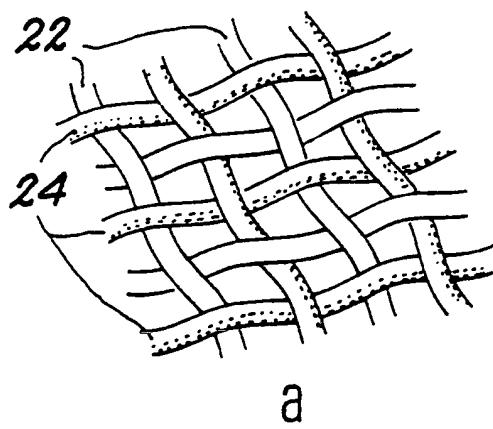
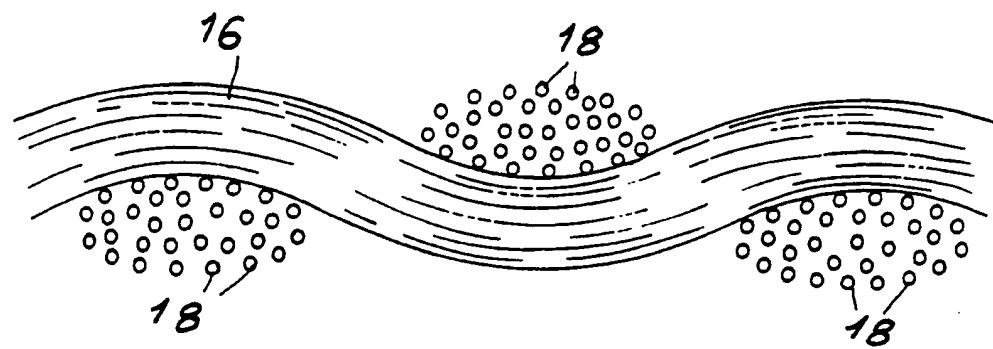


FIG. 3

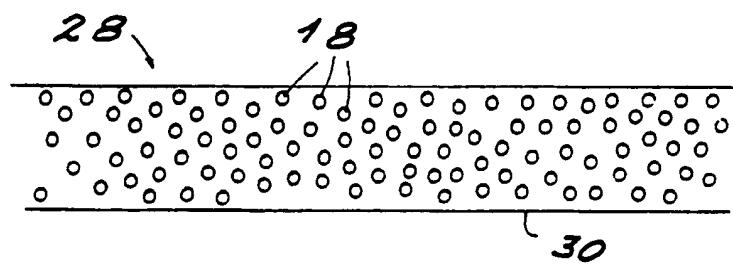


2,2

FIG. 4



a



b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR 91/01031

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁵ C 08 J 5/04 B 29 B 15/10

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 08 J	B 29 B

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category ⁹	Citation of Document, ¹⁰ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹¹	Relevant to Claim No. ¹²
X	EP, A, 0303172 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD) 15 February 1989, see abstract; claims 1,2,5	1,3,7,8, 10,11
A	EP, A, 0133825 (ATOCHIM) 6 March 1985, see abstract; page 1, line 31 - page 2, line 12; page 2, lines 29-32; page 2, line 38 - page 3, line 21; claims 1,2,4,5	1,5
A	EP, A, 0182335 (PHILLIPS PETROLEUM) 28 May 1986, see abstract; page 2, lines 3-26; page 3, lines 1-25; page 4, lines 16-27; page 5, line 23 - page 6, line 18; claims 1,2,7,8	1-3,6- 11
A	GB, A, 2105247 (COURTAULDS PLC) 23 March 1983, see abstract; page 1, lines 49-69,89-97, 116-130; page 2, lines 15-29; page 3, lines 68-81; example 1; claims 1,2,10,12	1-4,7,8, 10,11
		./.

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

3 April 1992 (03.04.92)

Date of Mailing of this International Search Report

20 May 1992 (20.05.92)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	Database WPIIL, accession No. 89-202189 [28], Derwent Publications Ltd, (Londres, GB) & JP-A-1 139 842 (TOYOB0 K.K.) 1st June 1989, see abstract	1-3,6- 11
X	EP, A, 0392939 (HEXCEL-GENIN) 17 October 1990, see abstract; page 2, lines 1-13; page 3, lines 13-36; claims 1,7,8	1-3,6- 11

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9101031
SA 55662

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/05/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0303173	15-02-89	JP-A-	3227479	08-10-91
EP-A- 0133825	06-03-85	FR-A-	2548084	04-01-85
		FR-A-	2562467	11-10-85
		JP-B-	3015524	01-03-91
		JP-A-	60036156	25-02-85
		US-A-	4614678	30-09-86
		US-A-	4713139	15-12-87
EP-A- 0182335	28-05-86	AU-B-	589916	26-10-89
		AU-A-	4939285	29-05-86
		CA-A-	1277188	04-12-90
		JP-B-	3046010	12-07-91
		JP-A-	61130345	18-06-86
		US-A-	4800113	24-01-89
		US-A-	4925729	15-05-90
GB-A- 2105247	23-03-83	None		
EP-A- 0392939	17-10-90	FR-A-	2645881	19-10-90
		CA-A-	2014428	14-10-90
		JP-A-	3069629	26-03-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR 91/01031

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB
 Int.Cl.5 C 08 J 5/04 B 29 B 15/10

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée⁸

Système de classification	Symboles de classification	
Int.Cl.5	C 08 J	B 29 B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁹

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS¹⁰

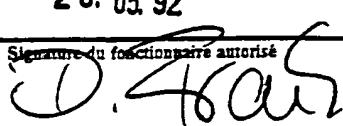
Catégorie ¹¹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,0303173 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD) 15 février 1989, voir abrégé; revendications 1,2,5 ---	1,3,7,8 ,10,11
A	EP,A,0133825 (ATOCHEM) 6 mars 1985, voir abrégé; page 1, ligne 31 - page 2, ligne 12; page 2, lignes 29-32; page 2, ligne 38 - page 3, ligne 21; revendications 1,2,4,5 ---	1,5
A	EP,A,0182335 (PHILLIPS PETROLEUM) 28 mai 1986, voir abrégé; page 2, lignes 3-26; page 3, lignes 1-25; page 4, lignes 16-27; page 5, ligne 23 - page 6, ligne 18; revendications 1,2,7,8 ---	1-3,6-11 -/-

¹¹ Catégories spéciales de documents cités:¹¹

- ^{"A"} document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- ^{"E"} document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- ^{"L"} document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- ^{"O"} document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- ^{"P"} document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- ^{"T"} document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- ^{"X"} document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- ^{"Y"} document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- ^{"&"} document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 03-04-1992	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20.05.92
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé 

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	GB,A,2105247 (COURTAULDS PLC) 23 mars 1983, voir abrégé; page 1, lignes 49-69,89-97,116-130; page 2, lignes 15-29; page 3, lignes 68-81; exemple 1; revendications 1,2,10,12 ---	1-4,7,8 ,10,11
A	Database WPIL, accession no. 89-202189 [28], Derwent Publications Ltd, (Londres, GB), & JP-A-1 139 842 (TOYOB0 K.K.) 1 juin 1989, voir abrégé ---	1-3,6- 11
X	EP,A,0392939 (HEXCEL-GENIN) 17 octobre 1990, voir abrégé; page 2, lignes 1-13; page 3, lignes 13-36; revendications 1,7,8 -----	1-3,6- 11

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9101031
SA 55662

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/05/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A- 0303173	15-02-89	JP-A-	3227479	08-10-91
EP-A- 0133825	06-03-85	FR-A-	2548084	04-01-85
		FR-A-	2562467	11-10-85
		JP-B-	3015524	01-03-91
		JP-A-	60036156	25-02-85
		US-A-	4614678	30-09-86
		US-A-	4713139	15-12-87
EP-A- 0182335	28-05-86	AU-B-	589916	26-10-89
		AU-A-	4939285	29-05-86
		CA-A-	1277188	04-12-90
		JP-B-	3046010	12-07-91
		JP-A-	61130345	18-06-86
		US-A-	4800113	24-01-89
		US-A-	4925729	15-05-90
GB-A- 2105247	23-03-83	Aucun		
EP-A- 0392939	17-10-90	FR-A-	2645881	19-10-90
		CA-A-	2014428	14-10-90
		JP-A-	3069629	26-03-91